

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-296706

(43)Date of publication of application : 07.12.1990

(51)Int.Cl. C01B 21/064
C01B 35/14

(21)Application number : 02-111861 (71)Applicant : RHONE POULENC CHIM

(22)Date of filing : 01.05.1990 (72)Inventor : ILTIS ALAIN
MAGNIER CLAUDE

(30)Priority

Priority number : 89 8905810 Priority date : 02.05.1989 Priority country : FR

(54) BORON NITRIDE HAVING AMORPHOUS OR TURBULENT LAYER FOAM AND MORE PARTICULARLY SPHERICAL SHAPE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a boron nitride having an amorphous or turbulent layer form and more particularly a spherical shape and contg. $\leq 10\%$ oxygen by subjecting a gaseous phase synthesized boron nitride to reduced pressure calcination at a specific condition.

CONSTITUTION: The boron nitride synthesized in the gaseous phase (for example, BCl_3 and NH_3) is calcined at $\geq 1,400^\circ \text{C}$. The boron nitride is pulverized or centrifugally treated before and/or after the calcination. The boron nitride having the amorphous or turbulent layer form and more particularly the spherical shape is obtd. The boron nitride described above is characterized by $10\% \leq \text{oxygen content}$ and not contg. carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-296706

⑤ Int. Cl.⁵

C 01 B 21/064

35/14

識別記号

Z
J

庁内整理番号

7508-4G
7508-4G
6750-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)12月7日

審査請求 有 請求項の数 20 (全8頁)

⑭ 発明の名称 非晶質或いは乱層状で、特に球状形を有する窒化硼素及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-111861

⑯ 出 願 平2(1990)5月1日

優先権主張 ⑰ 1989年5月2日 ⑱ フランス(FR) ⑲ 89/05810

⑳ 発 明 者 アラン・イルティ フランス国オーベルビリエ、リュ・デ・ノワイエ、13
㉑ 発 明 者 クロード・マニエ フランス国バリ、リュ・デ・シヨーフルニエ、3
㉒ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・シ フランス国92408 クールブボワ、ケ・ポール・ドゥーメ、
ミ 25
㉓ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非晶質或いは乱層状で、特に球状形を有する窒化硼素及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 非晶質或いは乱層状構造を持ち、多くとも10%の酸素含有量を有する事及び炭素を含有しない事を特徴とする窒化硼素。

2) 球状形を有する事を特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の窒化硼素。

3) 非晶質或いは乱層状構造及び球状形を有する事を特徴とする窒化硼素。

4) 酸素含有量が多くとも10%である特許請求の範囲第3項に記載の窒化硼素。

5) 酸素含有量が多くとも5%、好ましくは多くとも1.5%である特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の窒化硼素。

6) ミクロン寸法より小さい寸法、特に大きくとも0.3μmの径を有する粒子により構成される事を特徴とする特許請求の範囲第1～5項のい

れかに記載の窒化硼素。

7) 少なくとも0.35g/cm³の充填密度を有する事を特徴とする特許請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の窒化硼素。

8) 水中で安定である事を特徴とする特許請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の窒化硼素。

9) 炭素を含有しない事を特徴とする特許請求の範囲第3～8項のいずれかに記載の窒化硼素。

10) 金属元素含有量が100ppmより少ない事を特徴とする特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の窒化硼素。

11) 大きくとも15nm、好ましくは大きくとも10nmのLc及びLaである微結晶により構成された球状粒子である事を特徴とする特許請求の範囲第2～10項のいずれかに記載の窒化硼素。

12) pHが少なくとも8である事を特徴とする特許請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の窒化硼素。

13) アンモニウムイオンを含有する事を特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の窒化硼素。

- 14) 表面張力が40 dyne/cm より大きい事の特徴とする特許請求の範囲第12～13項のいずれかに記載の窒化硼素。
- 15) pHが8より小さい事の特徴とする特許請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の窒化硼素。
- 16) 表面張力が40 dyne/cm より小さい事の特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の窒化硼素。
- 17) 窒化硼素が減圧煅焼を受けて合成される事の特徴とする特許請求の範囲第1～16項のいずれかに記載の窒化硼素の製造方法。
- 18) 少なくとも1400℃の温度で煅焼が行なわれる事の特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の窒化硼素の製造方法。
- 19) ガス相で合成される窒化硼素が煅焼を受ける事の特徴とする特許請求の範囲第17～18項のいずれかに記載の窒化硼素の製造方法。
- 20) 煅焼の前及び／又は後に窒化硼素が粉碎或いは適心処理される事の特徴とする特許請求の範

性を不利にし得る。それゆえに酸素量が制御されなければならない。

これらの問題を回避する為に、一般に粉末は高温熱処理を受ける。不幸にもこれらの熱処理が窒化硼素構造を発達させる。従って、特に気相合成から生ずる場合、その構造は非晶質或いは乱層状相からメソグラファイト相及びグラファイト相まで発達する。しかしながら公知の様に、これらの形態が低充填密度を導きそれゆえに低分散特性になる。更に該形態は、これらの条件下で生成物の異方性生長の為に、加圧焼結(fritting)をも不利にし得る。

このことが問題を生ずる。なぜならば温度処理が生成物に逆傾向の種々の影響をもたらし、そしてそれゆえに妥協が必要だからである。

【発明の目的】

従って発明の第1の目的は、高充填密度、高分散性及び低酸素含有量の窒化硼素を提供する事である。発明の第2の目的は、このような窒化硼素を得る事を可能にする製造方法を提供する事であ

る。図第17～19項のいずれかに記載の窒化硼素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【技術分野】

本発明は、非晶質或いは乱層状で特に球状形を有する窒化硼素及びその製造方法に関する。

【従来技術】

窒化硼素は、例えば工業的に潤滑剤として粉末の形状において使用され得るか、又は賦形された場合絶縁性又は耐火性物質として使用され得る化合物である。

工業的見地から、賦形時の窒化硼素粉末の見掛け密度が可能な限り大きい事が要求されるのは、明らかである。

この化合物の合成、特にBC₂から気相中の合成において直接得られる窒化硼素粉末は、一般的に大気又は水分に関して高反応性の為にそのままでは使用できない。更にこれらの粉末は酸素を含有する。酸素が過剰量存在する場合は、焼成する目的には有害である。酸素はまた完成品の特

る。

この目的の為に、本発明の窒化硼素の第1の具体例は、酸素含有量が多くても10%であり、しかも炭素は含有しない非晶質或いは乱層状構造を有する。

本発明の第2の窒化硼素の具体例は、非晶質或いは乱層状構造及び球状形を有する。

最後に、窒化硼素を製造する為の本発明の工程は、窒化硼素の合成の後に減圧煅焼を受ける事の特徴とする。

【発明の概要】

上に述べたように2種類の発明の具体例がある。

第1の具体例では、窒化硼素は非晶質或いは乱層状構造を含有する。窒化硼素は特に酸素及び炭素含有量により特徴付けられる。窒化硼素の酸素含有量は多くても10重量%である。好ましい変形例によれば、該含有量は、5%以下で更に好ましくは1.5%以下である事が挙げられる。

炭素に関して、特に第1の具体例における本発

明の化合物には実質上炭素が含まれない。用語「実質上炭素が含まれない」は、1000 ppm、更に多くとも300 ppm、特に多くとも100 ppmより小さい炭素含有量を意味する。

更に好ましい具体例によれば、窒化硼素は球状形を有する。後者の用語は、化合物を構成する粒子又は粒子が球状に見え、粒界又は粒子が1ミクロン以下の粒径を有する物体として存在していると考えられる事を意味する。

発明の第2の具体例において、窒化硼素は球状形と組み合わされた非晶質或いは乱層状構造を有する。

この具体例の変形例によれば、炭素含有量は多くとも10%であり、好ましくは多くとも5%で、更に好ましくは多くとも1.5%である。

第1の具体例においてと同じく、第2の具体例の化合物は上で示されたのと同じ意味で炭素が含まれない。

2種類の具体例に依る化合物はまた、共通の特性を有する。

る。

これらの化合物の他の特に興味ある特性は、それらの充填密度である。詰まり、少なくとも0.35 g/cm³の乾燥充填密度を有する。この密度は、おおよそ0.4 g/cm³であり得る。従来技術の化合物は、一般に0.3 g/cm³より小さい充填密度を有する事が指摘される。

充填密度は次の方法により計測される。粉末約1 gを直径1 cmの試験管中に置く。続いて10分間3000 rpmで遠心処理を行なう。遠心処理の後に、粉末により占められる高さの場所を計測して、それにより乾燥充填密度が与えられる。

一般に、発明の窒化硼素は、8~300 ml/gの範囲、好ましくは8~100 ml/gの範囲の比表面積を有する。

発明の化合物は、各種の興味深い特性を有する。

すなわち、発明の窒化硼素粉末は水中で安定である。粉末が室温で約0.1重量%の非常な稀釈条件下で水中に入れられる場合、この安定性は媒体

第1に、それらはミクロン寸法より小さい寸法の粒界又は粒子により構成される。一般にこれらの粒子の粒径は、大きくとも1 μmで、好ましくは大きくとも0.3 μmである。この寸法は、電子顕微鏡分析により決定される。

球状化合物の為に、これらの粒子或いは粒界はその結果球状形を含有し、微結晶によって構成される。これらの微結晶は、一般に大きくとも15 nm、好ましくは大きくとも10 nmのLc値を有する。a軸線に沿ったこれらの微結晶の大きさは、Lc値のオーダーと同じオーダーである。Lcは欠陥が認められないパイルの軸線に対して垂直な方向の平均距離に相当すると考えられる。これは結晶分析により計測されて、線(002)の幅を計測する。

更に本発明の化合物は、100 ppmより少ない金属不純物、特にアルカリ金属及びA₂Bタイプを含有する。それらはまた、ヘリウムピクノメーターにより決定された大きくとも2 g/cm³、及び一般には1.6~1.9 g/cm³の絶対密度を有す

るpHの変化を追跡する事により測定できる。不安定な化合物の場合、pHは著しくそして非常に速く変化し、一方溶液は白濁してゲルが表われる。完全に安定な化合物の場合、pHの変化がなくて溶液には見掛け状の変化が見られない。

更に発明の化合物は炭素に対して安定である。これは、化合物は少量の炭素(この炭素吸収量は次の方法により計測し得る)、一般には1重量%より少ない量を吸収することを意味する事が分かる。

このように4か月間空气中に貯蔵した後の吸収は1%より小さい。それは400℃で10時間の乾燥ルート酸化或いは90℃で24時間のモイストベーキング(moist stoving)に等しい。

最後に、発明の化合物から成形された粗原料成分は等方性でありグラファイト状窒化硼素から得られた化合物に似てない(圧縮方向に対する垂直方向において、全球の望ましい配向がある)。

発明はまた、上に記載された2種類の具体例に共通した特性及び性質から離れて、化合物の表面

化学に関して異なる2種類のタイプの製品を得る事を可能にする。

第1の場合において、以下の記載で「疎水性の」化合物と呼ばれる化合物を得る事ができる。これらの疎水性化合物は、本質的に次の方法で計測できるpH値により特徴付けられる。

水-エタノール混合物は、体積で30:70の割合で調整される。この混合物のpH値は、水酸化ナトリウムを加える事により7±1に調整される。続いて窒化硼素0.3gを混合物26cm³に投入する。あたかも純粋な水において計測が行なわれたように状態を同じにする目的でpH値に注意して、0.5gがそれに加えられる。疎水性の化合物は上の条件において決定されるように、明らかに塩基であるpHを有する。これは少なくとも8、好ましくは少なくとも8.5の値を意味する事が分かる。

これらの疎水化合物はまた、アンモニウムイオンの存在により特徴付けられる。この存在は、pHが2の化合物の水溶液中で比電極によって測

3.5%の乾燥抽出水性スロップを生ずる。この乾燥抽出物は次の方法により計測される。テストに使用される粉末の重量及びその比表面積の関数として決定される量の分散剤(T R I T O N X 100)が水に溶解される。この場合使用量は、粉末表面m²当たり及び粉末のg当たり分散剤は0.2重量%で構成される。2.7m²/gの表面積及び約0.1gとして計算して使用される粉末量に対しては、分散剤の使用量は水中において0.54重量%である。

超音波攪拌をしながら粉末が溶液に注ぎ込まれた。粉末が凝固した時間が記録されるが、これは比較的突然に起こる。乾燥抽出物の百分率は、得られた最も濃縮されたスロップ塊における固体百分率である。

これらの化合物から得られたスロップは良好な安定性と非常に遅い沈殿性を有する。少なくとも8日間の安定性を得ることができる。

更に、コロイドを圧縮する場合、すなわち初めにスロップ中へ粉末を分散させ次に数バールの圧

定する事により明らかにされる。アンモニウムイオン含有量は、約1重量%である。

理論に拘束されるつもりはないが、この表面の化学的性質は化合物の表面上にアミン基が大量に存在する事に帰することができる。これらの化合物の赤外スペクトルは、NH基の存在を明らかにする。

疎水化合物の他の特性は、高表面張力である。後者は、公知の表面張力媒体、すなわち成分が各々様々な割合の水-エタノール混合物による化合物の湿润能力を考慮に入れる事により決定される。疎水化合物は約40 dyne/cmの表面張力を有する。

最後に、疎水化合物は各種の特性を有する。すなわち、疎水化合物は、水中で好ましい分散性を有する。この分散性は、化合物から製造されたスリップ(分散液)或いはスロップ(粥状物)に存在し得る最大乾燥抽出物含有量によって評価できる。従って、発明の疎水性化合物が分散剤と共に水中スロップの形で使用される場合、少なくとも

力下で伊過すると、グラファイト状化合物の場合の最大値に対して理論密度の少なくとも50%の密度、好ましくは少なくとも55%の密度が得られる。これは従来の圧縮にも適合する。

第2の場合は、以下の説明で「親水性の」化合物と呼ばれる化合物に相当する。これらの化合物のpHは、疎水性化合物に関して記載された条件と同様の条件下で決定される。pHの値は8より小さい、好ましくは精々7.5である。

理論に拘束されるつもりはないが、これらの化合物の表面化学特性は、化合物の表面上に多量のヒドロキシル基が存在する結果である。これらの化合物の赤外線スペクトルは、OH基の存在を示す。これらの化合物はまた、適切な表面張力、すなわち40 dyne/cmより小さい表面張力を有する。

結局、これらの化合物は水により湿润される。水に対して良好に湿润する事が重要な用途に関して重要である。

疎水性化合物に関する限りは、従来の圧縮にお

いて理論密度の少なくとも50%及び更には少なくとも55%の密度を得ることができる。

発明による窒化硼素の製造方法を記載する。この化合物に本質的特性は、窒化硼素が真空煅焼を受ける事にある。

煅焼温度は通常少なくとも1400℃及び通常は1500℃～1900℃の範囲である。煅焼は通常数時間持続する。そして処理される化合物の酸素純度が、煅焼処理の長さに伴って増加する事が認められた。

可能な限り高真空下で行なう事が明らかに望ましい。しかしながら発明の工程は、いわゆる一次真空、すなわち約10～1mmHgの圧力相当において行なう事ができる。発明の好ましい具体例に従うと、作用は動的真空下で起こる。

疎水性或いは親水性化合物を得る事は、明らかに煅焼条件に依存する。

理論に拘束されるつもりはないが、より多くの三酸化二窒素を除去するほど得られた化合物がより大きい疎水性か或いはより小さい親水性を示す

(turbostatic)化合物を生ずるかぎりには選択されるであろう。真空煅焼によりこの構造を保持することができる。

特に実質上炭素を含有しない好ましい合成方法は、特にガス相において、非晶質の窒化硼素でミクロン寸法より小さい球状粒子を生ずるハロゲン化或いは水素化硼素、例えばBCl₃、及びアンモニアなどからの合成がある。

本発明の興味深い変形によると、窒化硼素は乾燥粉碎或いは遠心分離を受けることができ、それにより化合物の充填密度を増加できる事が認められる。粉碎或いは遠心分離により、上記の粒子の粒子径分布を変えることなしに化合物を解凝集する事が提供される。

これらの処理は煅焼の前或いは後に、窒化硼素に対して実施できる。好ましい変形によると、化合物は煅焼の前と後の2回の粉碎或いは遠心処理操作を受けることができる。粉碎は任意の公知の手段、例えばボールミル又はエアージェットなどにより実施できる。通常粉碎或いは遠心処理は、

ようである。後者は処理より前に窒化硼素が空気中の湿気による加水分解で生ずる。

一般的に、疎水化合物は高温、例えば少なくとも1600℃で長時間、例えば少なくとも2時間の処理及び高真空により処理する場合に容易に得る事ができる。

更に同一の処理と仮定した場合、もし出発化合物の酸素含有量が少ないならば、疎水性化合物が容易に得られる。

しかしながらもし温度が、例えば1400～1600℃より低く、処理時間が、例えば2時間より短くなり及び真空レベルがより低くなるならば、親水性化合物の製造には好都合になる。

煅焼処理による窒化硼素の製造方法に関して、任意の公知の合成方法、例えばアンモニア中での硼砂-尿素混合物の加熱、ほう酸或いは酸化硼素及び燐酸カルシウム混合物のアンモニアによる処理、又は硼酸及び尿素タイプニトロ化合物(例えばメラミンなど)の加熱などを使用することができる。この合成方法は非晶質或いは乱層状

特に煅焼の後にする場合、乾燥充填密度の増加が認められなくなるまで実施される。

明確で限定するわけではない発明の具体例を挙げる。

〔実施例の説明〕

例1

600℃でBCl₃をNH₃と反応させる事により得られた球状形(粒径0.1～0.2ミクロン)を有するミクロン寸法より小さい窒化硼素400gが黒鉛キルン(竈)において焼成される。0.5mmbarより低い動的真空下で処理が行なわれる。温度が600℃まで上げられそして2時間そこで維持される。煅焼のまえに化合物は9%の酸素を含有したがところが煅焼後はほんの2.5%の含有量であった。化合物の球状形及び出発粒子径が維持される。図1から明らかにされる事として、X線回折において化合物は六角構造に相当する特徴的形状の2個の広いピークを有する。それはそれゆえに乱層状窒化硼素である。テフロン(Teflon 商品名)容器中のターブラ(TURBURA商品

名)において、シアロン(SIALON商品名)ローラ-300gの存在下で1時間の乾燥粉碎の後に、化合物は次の特性:

- 化合物の絶対密度 1.68 g/cm^3 、
- 乾燥充填密度 0.37 g/cm^3 、
- 20 bar でコロイド性圧縮の後に成形された化合物の粗原料密度は理論密度の50%、
- 水溶性スロップの最大乾燥抽出物が36%、
- 比表面積 $27 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
- 粒子径は $0.1 \sim 0.2 \text{ ミクロン}$ 、
- $L_c = 2 \text{ nm}$
- $L_a = 3.3 \text{ nm}$

を有する。

それは疎水性化合物でpHが8及び表面張力が $50.5 \sim 58.3 \text{ dyne/cm}$ である。pHは記述において示された方法により決定される。

化合物は水に対して相対的に安定である。この安定性は次の方法において決定される。窒化硼素100mgが計量され、そしてガラス製るつぼ中の純水10mlに添加される。窒化硼素投入前の

- $L_c = 31.5 \text{ nm}$ 、

- $L_a = 72.5 \text{ nm}$ 、

を有する。この化合物のpHは8.6である。

例3

前の例と同じ窒化硼素5gが1550℃で10時間真空下で煅焼される。乱層状構造が維持される。酸素含有量は、ほんの1.4%である。乾燥充填密度は例1の化合物と同一である。

例4

例1の様に球状形の、ミクロン寸法より小さい寸法の窒化硼素[酸素を5.8%含有するが、その5%は酸化硼素性の(boroxolic)酸素である]900gが例1と同じ煅焼及び粉碎条件下で処理される。次の煅焼の化合物の酸素含有量は5.5%である。

化合物は乱層状窒化硼素である。その特性は次:

- 比表面積 $= 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
- 乾燥充填密度 $= 0.41 \text{ g/cm}^3$ 、
- 絶対密度 $= 1.65 \text{ g/cm}^3$ 、

水のpHは4.5である。105分後、pHはまだ4.5である。

出発窒化硼素、すなわち煅焼されていない窒化硼素で同様の実験を再び始めるとすぐに、pHは5分より短い時間で4.5から9.5に変化する。

例2

前の例と同様のバッチに属する窒化硼素400gが、限定された窒素雰囲気下($p_{N_2} = 800 \text{ mb}$)において、同様の熱サイクルによって煅焼される。煅焼の後に化合物は酸素8%を含有し、黒鉛の、ミクロン寸法より小さい寸法の構造による栓球の形を取っている。化合物のX線スペクトルは図2に相当する。前の例に従って粉碎した後に、次の特性:

- 粉末の絶対密度は 2.13 g/cm^3 、
- 乾燥充填密度は 0.27 g/cm^3 、
- 20 パールでコロイド性圧縮をした後の粗原料成分密度は理論密度の28%、
- 水溶性スロップの最大乾燥抽出物は28%、
- 比表面積は $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 、

- 粒子径 $= 0.1 \sim 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 、

- 20 パールでコロイド性圧縮の後の粗原料成分密度 = 理論密度の60%、

- $L_c = 2.5 \text{ nm}$ 、

- $L_a = 3.5 \text{ nm}$ 、

のとおりである。

それはpH9の疎水性化合物であり表面張力は $50.5 \sim 58.3 \text{ dyne/cm}$ である。

例5

球状形の、ミクロン寸法より小さい寸法の窒化硼素50g及び例1に従う出発化合物が、最初は17%の酸素(それは、酸化硼素性の酸素2.8%を含有する)を含有するが、1800℃で2時間煅焼される。得られた化合物は1.1%の酸素含有量を有する。それは次の特性:

- 絶対密度 $= 1.83 \text{ g/cm}^3$ 、
 - $L_c = 7.5 \text{ nm}$ 、
 - $L_a = 9.5 \text{ nm}$ 、
- を有する乱層状窒化硼素である。

それはpH8の疎水性化合物である。

例6

出発化合物は、17%の酸素を含有するが、例1と同様のタイプの窒化硼系である。それは5 mbarの減圧下1600℃で2時間煅焼される。

球状形を持った乱層状化合物は、次の特性：

- 絶対密度 = 1.55 g/cm^3 、

- 比表面積 = $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、

- $L_c = 3 \text{ nm}$ 、

- $L_a = 5 \text{ nm}$ 、

が得られる。

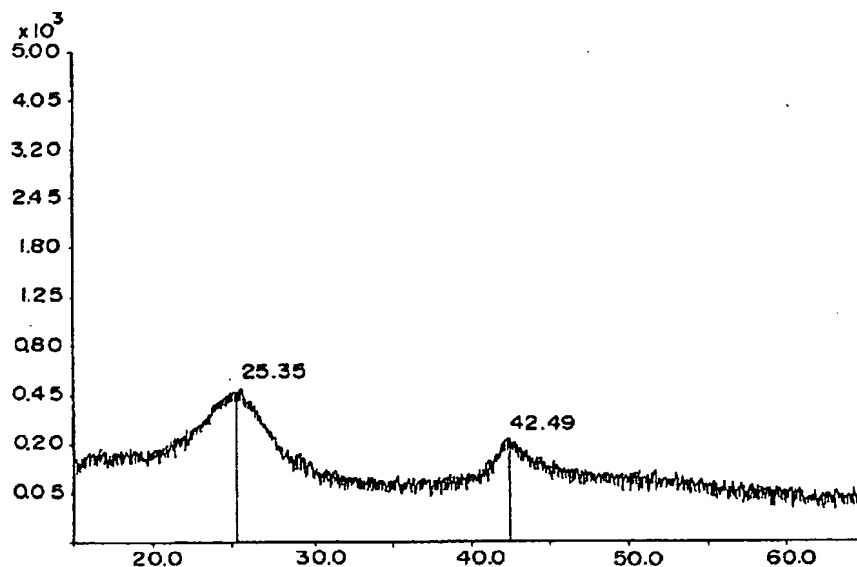
その酸素含有量は3.4%である。

pHが7.25及び表面張力が33～37.5 dyne/cmである。

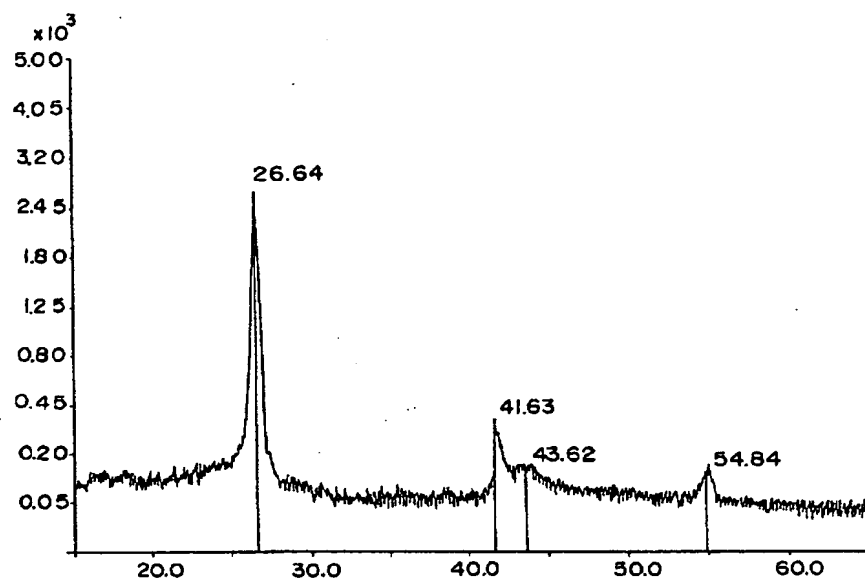
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による乱層状化合物のX線スペクトルである。

第2図は従来技術による化合物のX線スペクトルである。



第1図



第2図